Zum thermischen Verhalten mehrwertiger Amide

Auszug aus der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

vorgelegt von

Dipl.Chem. Ingeborg Bentz

Würzburg 1955

Tag der mündl. Prüfung:
17. Febr. 1956

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

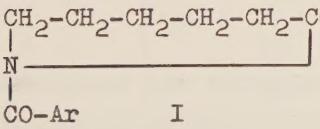
In vorliegender Arbeit wurden Polymerisate des Caprolactams (Perlon L) sowie ähnlich gebaute monomere Verbindungen auf ihr thermisches Verhalten hin untersucht.

Bei der Überhitzung sekundärer Amide tritt eine Spaltung in Nitril und Säure ein. Hierbei handelt es sich um einen reversiblen Vorgang, da man in umgekehrter Richtung, ausgehend von Nitril und Säure, zu einem sekundären Amid gelangen kann :

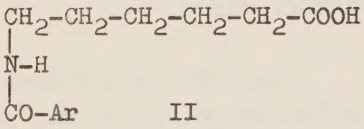
$$R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}R \rightleftharpoons R\text{-}COOH + R\text{-}CN$$

Durch die intermediäre Bildung eines gemischten sekundären Amides ist der bei verschiedenen rein aromatischen Resten zu beobachtende "Austausch" der funktionellen Gruppen somit hinreichend geklärt.

Derselbe Bautypus mit zwei Acylgruppen am Stickstoff liegt bei den N-Acyl-Caprolactamen (I) vor. Diese sowohl wie die freien N-Acyl-Aminocapronsäuren (II) könnten als Zwischenprodukte bei der durch Säure katalysierten Polymerisation des Caprolactams auftreten.



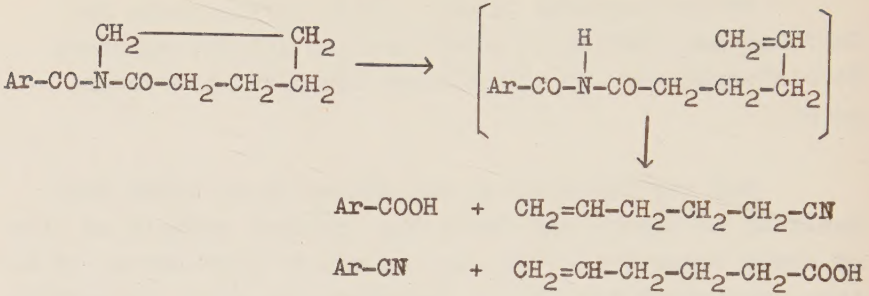
I



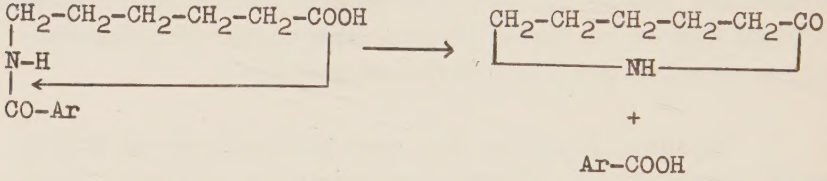
II

Die N-Acyl-Verbindungen des Caprolactams wurden in guter Ausbeute dargestellt durch Umsetzung von Caprolactam mit den entsprechenden Säurechlorid-Pyridin-Komplexen.

Die bei der Überhitzung von N-Benzoyl- und N-Toluyl-Caprolactam erhaltenen Spaltprodukte weisen darauf hin, daß die Zersetzung über ein durch Bruch an der N-C-Bindung intermediär gebildetes gemischtes Diacyl-Amid verläuft :



Bei den N-acylierten Aminocapronsäuren tritt der Zerfall unter verhältnismäßig milden Bedingungen glatt und in übersichtlicher Weise unter Abspaltung von Säure und Caprolactam (mono- und polymer) ein :



Bei dieser Reaktion kann es sich um eine Umacylierung handeln, wobei die unter den herrschenden Bedingungen allein flüchtige Aryl-Carbonsäure durch die freie Carboxylgruppe der substituierten Aminocapronsäure intra- oder intermolekular verdrängt würde.

Ausgehend von N-Benzoyl-Caprolactam und überschüssigem Caprolactam gelangten wir zu niedermolekularen Mischpolymerisaten, deren Zusammensetzung 1. durch Stickstoffbestimmung und 2. durch Hydrolyse zu Benzoesäure und Aminocapronsäure-Hydrochlorid bestimmt wurde. Im benzollöslich gebliebenen Anteil war stets freie Benzoesäure nachzuweisen. In Parallelansätzen von Caprolactam mit entsprechenden Mengen Säure wurden höhermolekulare und niedriger benzoylierte Produkte erhalten. Durch Einwirkung überschüssigen Benzoyl-Caprolactams können benzolunlösliche Polymerisate zu benzollöslichen Produkten abgebaut werden.

Diese Beobachtungen über Aufbau und Abbau durch Zusätze führten uns dazu, das Verhältnis von Polymerisat zu Monomerem und ein ev. Gleichgewicht zwischen beiden an reinem Polymerisat und reinem Caprolactam zu untersuchen.

Bekanntlich ist die technische Polymerisation des Caprolactams nicht bis zum vollständigen Umsatz durchzuführen; der Gehalt an Monomerem liegt hierbei zwischen 7 und 10 % .

Wir führten Versuche mit einem lactamfreien Polymerisat auf der einen und monomerem Caprolactam auf der anderen Seite bei 300° aus. Bei dieser Temperatur liegen alle Reaktionsteilnehmer in homogener Schmelze vor.

a) Monomerengehalt ausgehend von Caprolactam
b) Monomerengehalt ausgehend von technischem Perlon

Versuch	Erhitzungsdauer Stunden	a) Monomeres %	b) Monomeres %
1	0	100,0	0,4
2	9	17,5	-
3	17	9,6	8,5
4	24	9,5	-
5	84	9,4	9,6
6	98	-	9,5

Von beiden Seiten her wurde zunächst derselbe Wert erreicht. Durch Hydrolyse zum Hydrochlorid der Aminocapronsäure konnte erwiesen werden, daß chemisch keine Veränderung der Bausteine eingetreten war. Die polymeren Rückstände wurden entweder durch Abdestillation des Monomeren im Vakuum oder durch Umlösen des zerkleinerten Mischproduktes in überschüssigem Caprolactam mit nachfolgender Benzolextraktion bestimmt.

Um über die Identität der durch Erhitzen erhaltenen Präparate entscheiden zu können, befreiten wir sie durch Destillation im Vakuum vom Monomeren und unterwarfen die polymeren Rückstände einer weiteren Hitzebehandlung bei 300° :

a) von Monomerem befreites Polymerisat, aus Caprolactam erhalten
b) von Monomerem befreites Polymerisat, aus Perlon erhalten

Versuch	Erhitzungsdauer Stunden	a) Monomeres %	b) Monomeres %
7	24	11,9	-
8	42	11,7	-
9	65	13,7	12,6
10	87	-	12,8
11	133	15,4	15,5
12	152	15,3	-

Hieraus ergibt sich, daß die ursprünglich erhaltene Monomerenkonzentration im Gemisch von 9,5 % bei einer zweiten Hitzebehandlung um 33 - 63 % überschritten wird.

In der weiteren Verfolgung der oben erwähnten Bestimmungsmethode des Polymeren durch Umlösen und Extraktion erhitzten wir technisches Perlon 20 - 30 Minuten mit einem 5-7 fachen Überschuß an Caprolactam auf 200-220°; beim Abkühlen der homogenen Schmelze fiel das "Perlon" feinverteilt aus und wurde nach Extraktion des Monomeren als Pulver erhalten. Bei dieser Behandlung trat keine Gewichtsveränderung der eingewogenen Perlonmenge ein. Die Hydrolyse führte wie bei Caprolactam und Perlon quantitativ zum Hydrochlorid der Aminocapronsäure. Die röntgenometrische

Messung ergab, daß das so behandelte Perlon in röntgenkristalliner Form vorlag.

Ein solches röntgenkristallines Präparat wurde der Hitzebehandlung bei 300° unterworfen und folgende Ergebnisse erhalten :

Versuch	Erhitzungsdauer Stunden	Monomeres %
13	18	14,8
14	50	15,5
15	80	15,4

Diese bereits erhitzten Präparate wurden vom Monomeren durch Destillation im Vakuum befreit und nochmals bei 300° erhitzt :

Versuch	Erhitzungsdauer Stunden	Monomeres %
16	24	15,2
17	110	15,6

Bei den röntgenkristallinen Präparaten scheint sich ein stationärer Zustand bei ca. 15,4 % Monomerem einzustellen; dieser Wert wurde auch erhalten, als "Gleichgewichtspolymerisat" (Versuche 7-12, a+b) ein zweites Mal erhitzt wurde. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate scheinen also identisch zu sein.

Die röntgenkristalline Form des Perlons bildet sich beim Erhitzen in überschüssigem Caprolactam aus dem gewöhnlich erhaltenen Polymeren. Vorerst ist noch keine Entscheidung darüber zu fällen, warum bei einer ersten Hitzebehandlung ein scheinbares Gleichgewicht mit tieferem Monomerengehalt erreicht wird, obwohl, jedenfalls bei Ausgang von Caprolactam die Voraussetzung dafür gegeben wäre, daß sich kristallines Produkt mit dem höheren Monomerengehalt bilden könnte.

Zusammenfassend läßt sich aussagen :

Ausgehend von Caprolactam und lactamfreien Polymerisat wurde von beiden Seiten her durch Erhitzen eine konstante Konzentration an Monomerem erreicht.

Durch kurzes Erhitzen in überschüssigem Caprolactam kann lactamfreies Polymerisat quantitativ in röntgenkristalline Form überführt werden.

Bei der röntgenkristallinen Form des Polymerisates stellt sich beim Erhitzen ein höherer Gehalt an Monomerem ein als bei Perlon.

==========